

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C14C 9/00, 9/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/10103 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. März 1998 (12.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04863 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. September 1997 (08.09.97) (30) Prioritätsdaten: 196 36 494.9 9. September 1996 (09.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STOCK- HAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D- 47805 Krefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAHMEN, Kurt [DE/DE]; Von-Velsen-Strasse 6, D-41239 Mönchengladbach (DE). MÜLLER, Thomas [DE/DE]; August-Macke-Weg 14, D-40670 Meerbusch (DE). PEPPMÖLLER, Reinmar [DE/DE]; Alte Kemmerhofstrasse 189, D-47802 Krefeld (DE). BEHLAU, Norbert [DE/DE]; Kalkstrasse 1a, D- 45468 Mülheim an der Ruhr (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; Boehmert & Boehmert, Benrather Schlossallee 53, D-40597 Düsseldorf (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: NOVEL LEATHER-TREATMENT AGENTS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION, AND THEIR USE FOR PRODUC- ING LOW-FOGGING LEATHERS (54) Bezeichnung: NEUE LEDERBEHANDLUNGSMITTEL, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG BEI DER HERSTELLUNG FOGGINGARMER LEDER (57) Abstract <p>The invention concerns novel leather-treatment agents obtained by polymerizing a1) between 70 and 100 wt % acrylic acid and/or methacrylic acid and/or their acid chlorides or anhydrides with a2) between 0 and 30 wt % of further water-soluble monomers which can be copolymerized with a1), and a3) between 0 and 20 wt % of water-insoluble monomers which can be copolymerized with a1) and a2), reacting the polymer with fatty amines, and neutralizing and emulsifying the polymer modified in this way, the amines not bound to the polymer optionally being transformed with (meth)acrylic acid into N-substituted beta-aminopropionic acids. The invention further concerns the preparation of these leather-treatment agents and their use for producing low-fogging leathers.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft neue Lederbehandlungsmittel, erhältlich durch Polymerisation von a1) 70-100 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Säurechloride oder Anhydriden mit a2) 0-30 Gew.-% weiteren mit a1) copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren und a3) 0-20 Gew.-% mit a1) und a2) copolymerisierbaren wasserunlöslichen Monomeren, Umsetzung des Polymerisates mit Fettaminen und Neutralisation und Emulgierung des so modifizierten Polymerisats, wobei gegebenenfalls die nicht an das Polymerisat gebundenen Amine mit (Meth-)acrylsäure zu N-substituierten β-Aminopropionsäuren umgesetzt werden. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung dieser Lederbehandlungsmittel sowie ihre Verwendung zur Herstellung von foggingarmen Ledern.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Neue Lederbehandlungsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung bei der Herstellung foggingarmer Leder

Die Erfindung betrifft neue Lederbehandlungsmittel für die Herstellung von Ledern mit geringen Gehalten an flüchtigen Bestandteilen, insbesondere für hochwertige Autopolsterleder, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und ihre Verwendung bei der Herstellung foggingarmer Leder. Autopolsterleder müssen bestimmte Kriterien erfüllen. Wesentlich ist einerseits die Weichheit, andererseits die Echtheit gegenüber Licht und Wärmeeinflüssen und schließlich das sogenannte Foggingverhalten. Die DIN 75201 definiert Fogging als Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Fahrzeuginnenausstattung an den Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. In derselben Norm werden auch ein gravimetrisches und ein reflektometrisches Verfahren zur Charakterisierung des Fogging-Verhaltens von Leder beschrieben.

In der EP 498 634 A2 werden spezielle Polymere für die Herstellung von low-fogging Leder empfohlen, wobei die wäßrigen Dispersionen im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln sind und ein amphiphiles Copolymer enthalten, welches aus einem überwiegen- den Anteil von mindestens einem hydrophoben Monomeren und einem geringeren Anteil von mindestens einem hydrophilen Monomeren besteht. Die Behandlung der Leder mit diesen Dispersionen führt bei einem gravimetrischen Test nach DIN 75201 zu guten Resultaten. Reflektometrische Untersuchungen wurden nicht offenbart.

Die Herstellung dieser amphiphilen Copolymere erfolgt vorzugsweise in einer wäßrigen Emulsionspolymerisation. Dies führt jedoch aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie der einzusetzenden Monomere naturgemäß zu Problemen beim Copolymerisationsverhalten, was im Extremfall dazu führen kann, daß die Monomere in unerwünschter Weise jeweils für sich Homopolymerisate bilden. Eine weitere Folge der an sich ungünstigen Lösungsverhältnisse ist eine aufwendige Nachbearbeitung zur Zerstörung von Restmonomeren. Zur Erzielung einer guten Emulsionsstabilität ist es außerdem erforderlich, eine ausreichende Menge eines Emul-

gators (in den angeführten Beispielen wurde Laurylsulfat verwendet) hinzuzufügen, was bei der Lederbearbeitung zu Abwasserproblemen führen kann.

Es ist weiterhin bekannt, durch polymeranaloge Umsetzung mit Fettalkoholen fettchemische Rohstoffe herzustellen. Grundlegende Prinzipien werden in Fat Sci. Technol. 92, Nr. 10, S.397-400 beschrieben. Obwohl auch denkbare Einsatzgebiete diskutiert werden, ist eine Anwendung in der Lederherstellung nicht beschrieben.

Die DE 42 05 839 A1 beschreibt die Umsetzung von Polymerisaten aus a) 30-100 mol% ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, b) 0 bis 70 mol% eines oder mehrerer Vinylaromaten, c) 0-70 mol% Vinylestern von C_1 - C_8 -Carbonsäuren, d) 0-50 mol% C_2 - C_6 -Olefinen, e) 0-30 mol% ungesättigter C_3 - C_5 -Carbonsäuren und bis zu 10% weiteren copolymerisierbaren Monomeren mit hydrophoben Aminen oder Alkoholen. Die resultierenden Produkte verleihen damit behandelten Ledern besondere Weichheit.

Nachteil dieser Verfahrensweise ist die große Menge schlecht polymerisierbarer Dicarbonsäureanhydride, weshalb drastische Polymerisationsbedingungen gewählt werden müssen, um einen für ein gutes Foggingverhalten erforderlichen niedrigen Anteil niedermolekularer Substanzen im Endprodukt zu erhalten. Die Angaben in den Beispielen: Polymerisationstemperatur bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels Xylol, ca. 136-140°C, mindestens 3 Stunden, bestätigen diesen Sachverhalt.

In der EP 466 392 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren beschrieben, die sowohl seitenständige hydrophobe Gruppen als auch seitenständige alkoxylierte Gruppen enthalten und die durch eine Derivatisierung von Polymeren nach dem eigentlichen Polymerisationsprozeß nach üblichen Verfahren erhalten werden. So werden bevorzugt Polymere aus einfachen Monomeren wie Acrylamid und/oder Acrylsäure durch herkömmliche Polymerisation hergestellt und danach mit einer Mischung aus primären bzw. sekundären hydrophoben Aminen und primären bzw. sekundären alkoxylierten Aminen derivatisiert. Derartige derivatisierte Polymere werden als Verdickungsmittel und Schmutzlösemittel eingesetzt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, neue, einfach herstellbare, im wesentlichen selbstemulgerende und an Restmonomeren arme Mittel zur Lederbehandlung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ein Verfahren für die Lederherstellung unter Verwendung dieser Mittel bereitzustellen, bei dem Leder mit sehr niedrigen Gehalten an verdampfenden flüchtigen Bestandteilen (Low-Fogging-Leder), bestimmt sowohl nach gravimetrischen als auch nach reflektometrischen Meßverfahren erhalten werden, wobei die übrigen wichtigen Ledereigenschaften wie Weichheit, Echtheit gegenüber Licht und Wärmeeinflüssen usw. nicht beeinträchtigt werden.

Gegenstand der Erfindung sind neue Lederbehandlungsmittel, insbesondere für Autopolsterleder, erhältlich durch

A)

Polymerisation von

a1) 70-100 Gew% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Säurechloriden und/oder deren Anhydriden mit

a2) 0-30 Gew.% weiteren mit a1) copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren und

a3) 0-20 Gew.% mit a1) und a2) copolymerisierbaren wasserunlöslichen Monomeren,

B)

Umsetzung des Polymerisates aus A) mit Aminen der Formel I



worin

R_1 einen C_{12} - C_{30} Alkyl- oder Alkenylrest

und R_2 H, einen C_1 - C_4 -Alkyl- oder C_1 - C_2 -Hydroxyalkylrest bedeuten,

gegebenenfalls C)

Umsetzung der nicht an das Polymerisat aus A) gebundenen Amine mit (Meth-)acrylsäure zu N-substituierten- β -Aminopropionsäuren und gegebenenfalls Acylierung,

D)

Neutralisation und Dispergierung des aus B) bzw. aus C) angefallenen Produktes.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Lederbehandlungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Monomeren a1), a2) und a3) radikalisch, bevorzugt in Lösung polymerisiert, danach das erhaltene Polymerisat entweder sofort oder nach vorheriger Abtrennung des Lösungsmittels mit den Aminen der Formel R_1-NH-R_2 , worin R_1 und R_2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, umsetzt, wobei wenigstens ein Teil der im Polymerisat vorhandenen Säuregruppen in die entsprechenden Amidgruppen umgewandelt werden, worauf mit verdünnter Base, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, die verbleibenden Carboxylgruppen teilweise oder vollständig neutralisiert werden.

Schritt A: Polymerisation

Die Polymerisate werden hergestellt durch radikalische Polymerisation von, bezogen auf den Gesamtansatz, 70 - 100 Gew.%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Säurechloriden und/oder Anhydriden.

Zur Verbesserung der Polymerisate hinsichtlich der angestrebten Eigenschaften bei der Lederbehandlung, insbesondere im Fogging-Verhalten, werden 0 bis 30 Gew.% weitere copolymerisierbare wasserlösliche Monomere einpolymerisiert.

Beispiele für geeignete Monomere dieser Gruppe sind (Meth)acrylamid, (Meth)allylalkohol, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxyalkylpolyethylenoxy(meth)acrylat, Alkyloxypolyethylenoxy(meth)acrylat, Polyethylenglykolmonoallylether, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol.

Ebenso verwendbar sind weitere säuregruppenhaltige Monomere wie Maleinsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure sowie deren wasserlösliche Ester, Anhydride, Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumsalze.

Desweiteren kann es sinnvoll sein, basische Monomere, wie beispielsweise Dimethylaminoalkyl(meth)acrylat und/oder Dimethylaminoalkyl(meth)acrylamid und/oder deren quaternierte Formen bei der Polymerisation einzusetzen.

Die Polymerisate aus diesen Monomeren weisen naturgemäß einen sehr hydrophilen Charakter auf. Es kann daher sinnvoll sein, die Hydrophilie durch den Einsatz von 0 bis 20 Gew.%, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe von hydrophoben Monomeren zu beeinflussen. Diese Gruppe umfasst beispielsweise C₁-C₃₀ Alkyl(meth)acrylate, Vinylester von C₁-C₃₀ Carbonsäuren, Vinylether von C₁-C₃₀ Alkoholen oder ethylenisch ungesättigte aromatische Monomere, wie Styrol.

Die Polymerisation selbst kann nach dem Verfahren der Masse-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt wird das Verfahren der Lösungspolymerisation, wobei das Lösungsmittel die Bedingung erfüllen muß, daß es alle eingesetzten Monomeren zu lösen vermag. Geeignet sind demnach Wasser, C₁-C₄-Alkohole sowie deren Ethylenoxid-Addukte, Glykole und Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, wobei höhersiedende organische Lösungsmittel aufgrund ihres günstigeren Fogging-Verhaltens im Endprodukt bevorzugt werden. Die Verwendung von Butylglykol und Butyldiglykol als Lösungsmittel bei der Polymerisation ist besonders bevorzugt.

Die Polymerisation kann sowohl diskontinuierlich als auch in kontinuierlicher Fahrweise, beispielsweise in einer Reaktionskesselskaskade durchgeführt werden. Wird die Reaktion absatzweise durchgeführt, so ist ein Zulaufverfahren bevorzugt, bei welchem über einen Zeitraum von mehreren Stunden Monomere und Initiator bei gleichbleibender Temperatur in die Vorlage dosiert werden. Daneben ist jedoch auch eine adiabatische Fahrweise möglich, bei

welcher die Monomeren ganz oder teilweise vorgelegt werden und die entstehende Polymerisationswärme zur Temperaturerhöhung und zur beschleunigten Umsetzung der Monomeren des Ansatzes führt.

Die Initiierung der radikalischen Polymerisation wird durch übliche Starter, beispielsweise durch den thermisch oder photochemisch induzierten Zerfall von radikalbildenden Peroxid- und/oder Azoverbindungen und/oder durch geeignete Redoxsysteme ausgelöst, wobei sich die Auswahl des geeigneten Systems nach der vorgesehenen Reaktionstemperatur und der Umsatzgeschwindigkeit richtet. Bei der adiabatischen Polymerisation der Monomeren kann es sinnvoll sein, mehrere Starter, beispielsweise mit unterschiedlichen Zerfallstemperaturen, einzusetzen. In der Regel werden solche Systeme bevorzugt, die im Reaktionsmedium eine ausreichende Löslichkeit aufweisen. Die Initiator Mengen liegen bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren.

Die Regelung der Molmasse der Polymerisate erfolgt über die Reaktionsbedingungen und/oder durch den Einsatz von Reglern, wie beispielsweise Mercaptanen. Die Reglermenge liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren.

Die mittels Gelpermeationschromatographie bestimmten Zahlenmittel der Molmassen der erhaltenen Polymerisate liegen zwischen 1000 und 100.000 g/mol.

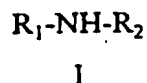
Es werden Reaktionstemperaturen im Bereich von 20 - 200 °C bevorzugt, wobei gegebenenfalls die Polymerisation auch unter Druck vorgenommen werden kann. Die Polymerisationsdauer betragen vorteilhaft 0,5 - 8 Stunden.

Nach der Polymerisation wird entweder sofort mit der polymeranalogen Umsetzung des Polymerisates gemäß Schritt B) fortgefahren oder aber man trennt zunächst das Lösungsmittel vom Polymerisat, beispielsweise destillativ, ab. Letzteres ist bei Polymerisation in wässrigem

Medium notwendig, um bei der nachfolgenden Umsetzung des Polymerisats einen ausreichenden Umsatz zu erzielen.

Schritt B: Umsetzung mit Fettaminen

In diesem erfindungsgemäßen Reaktionsschritt wird ein Teil der vorhandenen Säuregruppen des Polymerisates durch Umsetzung mit Fettaminen der Formel I



mit $\text{R}_1 = \text{C}_{12}\text{-C}_{30}$ Alkyl- oder Alkenylrest

und $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest oder $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Hydroxyalkylrest

in die entsprechenden Amidgruppen umgewandelt.

Im Gegensatz zur Verwendung von Fettalkoholen nach DE 42 05 839 A1 wurde bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Fettaminen eine deutlich verbesserte Produktstabilität beobachtet.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Menge des Fettamins bestimmt den Weichheitsgrad des Leders. Je mehr Säuregruppen des Polymerisates durch die Umsetzung mit einem oder mehreren Fettaminen modifiziert werden, desto weicher wird das damit behandelte Leder. Da die Selbstemulgierbarkeit des entstehenden Polymers beeinflusst wird, sollten jedoch nicht alle Carboxylgruppen des Polymerisats auf diese Weise umgesetzt werden. In Versuchen hat sich die Umsetzung einer Menge von 20 bis 80 mol%, bezogen auf die im Polymerisat vorhandenen Carboxylgruppen, als vorteilhaft erwiesen.

Neben der Menge des eingesetzten Fettamins übt die Länge der Alkylkette einen Einfluß auf die erzielbare Weichheit aus. Generell ergeben Alkylketten mit 12-30 C-Atomen eine gute Verwendbarkeit der Mittel. Für besonders weiche Ledertypen werden Fettamine mit einer

Kohlenstoffzahl zwischen 16 und 22 bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Oleylamin und Stearylamin zur polymeranalogen Umsetzung.

Die Umsetzung der Polymerisate mit den Fettaminen geschieht vorzugsweise in Gegenwart saurer Katalysatoren, beispielsweise mit p-Toluolsulfonsäure. Die Menge an Katalysator soll 1 mol%, bezogen auf vorhandene Carboxylgruppen, nicht übersteigen.

Die Dauer der Reaktion richtet sich nach dem gewünschten Umsatz, der sich beispielsweise dünnschichtchromatographisch verfolgen läßt und größer als 90% sein sollte.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 60 und 200°C, wobei insbesondere bei niedrigerer Reaktionstemperatur eine Reaktion unter vermindertem Druck vorteilhaft ist. Zur Erzielung von Umsätzen von mehr als 99% ist es unter Umständen erforderlich, das entstehende Reaktionswasser azeotrop zu entfernen.

Schritt C: Umsetzung von restlichem Fettamin zu N-substituierten- β -Aminopropionsäuren
Dieser optionale Schritt wird durchgeführt, falls ein besonders niedriger Restamingehalt im Endprodukt erforderlich ist. Hierbei werden die verbliebenen Amine mit (Meth)acrylsäure umgesetzt und ggf. die nicht an das Polymerisat aus A) gebundenen Amine bzw. die gebildeten N-substituierten Aminopropionsäuren acyliert. Die Einzelheiten dieser Reaktion sind in der DE 37 17 961 C2 beschrieben. Ein Vorteil dieses Schrittes ist, daß es auf diese Weise nicht unbedingt erforderlich ist, während des Schrittes B niedrige Restaminmengen zu erzielen, weshalb auch mit dem Fettamin im Überschuß, das heißt mit mehr als 80 mol%, bezogen auf Carboxylgruppen, gearbeitet werden kann.

Schritt D: Neutralisation und Dispergierung

Im Anschluß an die polymeranaloge Umsetzung werden die verbleibenden Carboxylgruppen mit verdünnter Base, ggf. unter Zusatz von Wasser teilweise oder vollständig neutralisiert,

wobei das Polymerisat dispergiert bzw. gelöst wird. Als Neutralisationsmittel geeignet sind Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak, Amine oder Aminoalkohole. Die Basenmenge wird so gewählt, daß sich ein pH-Wert zwischen 5 und 9 einstellt. Die erfindungsgemäßen wässrigen Emulsionen werden auf einen Festsubstanzgehalt von 20 bis 80 Gew.-% eingestellt.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zur Herstellung von Oberledern mit einem geringem Gehalt an verdampfenden flüchtigen Bestandteilen, insbesondere Autopolsterledern.

Die erfindungsgemäßen Mittel, welche die modifizierten Polymerisate enthalten, können entweder als solche oder in Kombination mit anderen Fettungsmitteln bei der Herstellung von Autopolsterledern eingesetzt werden.

Neben der Herstellung von Autopolsterledern eignen sich die erfindungsgemäßen Produkte auch für die Herstellung von hydrophobierten Oberledern oder von waschbaren Bekleidungsledern. Die Einsatzmenge der Produkte beträgt 2 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 5 - 15 Gew.%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders. Der Einsatz erfolgt üblicherweise in der Fettungsstufe der Lederbearbeitung.

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne den Erfindungsgedanken einzuschränken. Alle in den Beispielen genannten Zahlenangaben beziehen sich, sofern nicht anders erwähnt, auf Gewichtsmengen.

Beispiel 1:

In einem Reaktor mit Ankerrührer, Dosiereinrichtungen, Innenthermometer und Destillationskolonne werden 45,0 g Butylglykol vorgelegt und auf ca. 80°C aufgeheizt. Anschließend werden folgende Zuläufe gestartet:

- Zulauf 1: 72,0 g (1,0 mol) Acrylsäure
Zulauf 2: 9,0 g (0,1 mol) Mercaptoethanol
Zulauf 3: 0,5 g (3,0 mmol) Azo-bis-isobutyronitril in 15 g Butylglykol

Die Dosierdauer beträgt etwa eine Stunde. Es wird weitere 30 Minuten bei 80°C gerührt und anschließend 58 g (0,22 mol) Oleylamin sowie 0,4 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Die Temperatur wird auf 150°C erhöht und der Ansatz 4 Stunden gerührt und dabei 15 g Destillat abgenommen. Nach vier Stunden wurde der Ansatz dünnschichtchromatographisch untersucht. Es ergab sich ein Restamingehalt von 5 % bezogen auf Gesamtprodukt entsprechend einem Umsatz von ca. 85%. Es wurde auf ca. 95°C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2,0 g Acrylsäure, gefolgt von der Zugabe von 1,8 g Maleinsäureanhydrid. Es wurde eine weitere Stunde gerührt und das Produkt schließlich mit 50 g Natronlauge (50%) und 350 g Wasser neutralisiert und dispergiert. Erhalten wurde ein klares gelbes Produkt mit ca. 35 % Trockensubstanz, in der kein Restamin mehr nachweisbar war. Der pH-Wert betrug 6,8.

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden als Katalysator für die Amidierung 0,5 g hypophosphorige Säure zugesetzt. Es ergab sich nach der polymeranalogen Amidierung ein Restamingehalt von 0,8 %, weshalb auf die Umsetzung mit Acrylsäure und MSA verzichtet wurde. Es wurde ein klares gelbes Produkt mit einer Wirksubstanz von 40 Gew.% und einem pH-Wert von 6,6 erhalten.

Beispiel 3:

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden 110 g Oleylamin (0,42 mol) eingesetzt. Es resultierte eine gelbe Emulsion mit einem pH-Wert von 7,5 und einer Wirksubstanz von 40 Gew.%.

Beispiel 4:

Dieses Beispiel entspricht Beispiel 1, jedoch wurden am Ende der Reaktion 60 g eines foggingarmen Fischölsulfitats hinzugefügt. Es resultierte eine hellbraune klare Lösung mit einer Wirksubstanz von ca. 40% und einem pH-Wert von 6,6.

Beispiel 5: Herstellung eines Autopolsterleders

Ausgangsmaterial Rind wet-blue, Falzstärke 1,0 bis 1,2mm, %-Angaben beziehen sich auf Falzgewicht

1) Waschen	300 % Wasser 40 °C, 0,3 % Entfettungsmittel,	10 Min
------------	---	--------

Flotte ablassen

2) Nachgerbung 1	100 % Wasser 40 °C 4 % Chromsyntan 1,5% Dispergierhilfsmittel +2 % Harznachgerbstoff	30 min 45 min
------------------	---	------------------

Flotte ablassen

3) Neutralisation	100 % Wasser 35°C	
Nachgerbung 2	1 % Harznachgerbstoff + 1,2% Natriumbicarbonat + 3,0% Syntan, lichtecht 1,5% Vegetabilgerbstoff	10 min 50 min 45 min

Flotte ablassen

4) Waschen	300 % Wasser 60 °C	10 Min
Flotte ablassen		

5) Fettung	+ 6,5 % Wirksubstanz Fettungsmittel 1:4 + 1,5% Ameisensäure	60 min 30 min
------------	--	------------------

End pH der Flotte 3,5 bis 3,9

Flotte ablassen

7) Waschen 300% Wasser 20 °C 10 Min

Die Leder werden über Nacht auf dem Bock nassgespannt, getrocknet, angefeuchtet, gestollt und gemillt.

Als Vergleichsbeispiele (Stand der Technik) wurden ein foggingarmes Polymerfettungsmittel (V1: Handelsprodukt „Magnopal®“ SOF, Hersteller Stockhausen GmbH & Co. KG) sowie ein foggingarmes Fettungsmittel auf Basis von Fischölen (V2: Handelsprodukt „Chromopol®“ LFC, Hersteller Stockhausen GmbH & Co. KG) verwendet.

Tabelle der Ergebnisse:

	Beispiel 2	Beispiel 4	Vergleich 1	Vergleich 2
Weichheit	2	2+	2+	2+
Narbenbild	-----fein bis mittel, egal-----			
Foggingergebnisse nach DIN 75201 B (gravimetrisch)	1,2	1,5	3,9	3,5
nach DIN 75201 A (reflektometrisch)	51%	55%	34%	40%
Lichteinheit				
nach 8 Std.	>3	1-2	>3	1
nach 24 Std.	4-5	2	4	1

Erläuterung der Werte:

Weichheit: Benotung nach dem Schulnotenprinzip (1: sehr gut; 6: ungenügend)

Fogging gravimetrisch: Angaben in $\text{mg}/50 \text{ cm}^2$

Lichteinheit: nach DIN 54004, Beurteilung gegen Blaumaßstab unter Tageslichtlampe, niedrigere Zahlen entsprechen stärkeren Vergilbungen.

Die Tabelle zeigt, daß die erfindungsgemäßen Produkte den Produkten des Standes der Technik in mindestens einem Kriterium überlegen sind.

Ansprüche

1. Lederbehandlungsmittel, insbesondere für Autopolsterleder, erhältlich durch

A)

Polymerisation von

a1) 70-100 Gew% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Säurechloriden und/oder deren Anhydriden mit

a2) 0-30 Gew.% weiteren mit a1) copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren und

a3) 0-20 Gew.% mit a1) und a2) copolymerisierbaren wasserunlöslichen Monomeren,

B)

Umsetzung des Polymerisates aus A) mit Aminen der Formel I



worin

R_1 einen C_{12} - C_{30} Alkyl- oder Alkenylrest

und R_2 H, einen C_1 - C_4 -Alkyl- oder C_1 - C_2 -Hydroxyalkylrest bedeuten,

gegebenenfalls C)

Umsetzung der nicht an das Polymerisat aus A) gebundenen Amine mit (Meth-)acrylsäure zu N-substituierten- β -Aminopropionsäuren und gegebenenfalls Acylierung der nicht an das Produkt A) gebundenen Amine bzw. der gebildeten N-substituierten Aminopropionsäuren,

D)

Neutralisation und Dispergierung des aus B) bzw. aus C) angefallenen Produktes.

2. Lederbehandlungsmittel nach Anspruch 1, erhältlich durch A) Polymerisation von 80 - 100 Gew.-% an Monomeren a1).
3. Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 2, erhältlich durch A) Polymerisation von (Meth-)acrylamid, (Meth-)allylalkohol, Hydroxyethyl(meth-)acrylat, Hydroxypropyl(meth-)acrylat, Hydroxyalkylpolyethylenoxy(meth-)acrylat, Alkyloxypolyethylenoxy(meth-)acrylat, Polyethylenglykolmonoallylether, N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylimidazol als Comonomere a2).
4. Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 2, erhältlich durch Polymerisation von säuregruppenhaltigen Monomeren, bevorzugt Maleinsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-Methylpropylsulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder den wasserlöslichen Estern, Anhydriden, Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumsalzen der vorstehenden Säuren als Comonomere a2).
5. Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 2, erhältlich durch A) Polymerisation von basischen Monomeren, bevorzugt Dimethylaminoalkyl(meth-)acrylat und/oder Dimethylaminoalkyl(meth-)acrylamid und/oder deren quaternierte Formen als Comonomere a2).
6. Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 5, erhältlich durch A) Polymerisation von C₁-C₃₀-Alkyl-(meth-)acrylaten, Vinylestern von C₁-C₃₀-Carbonsäuren, Vinylethern von C₁-C₃₀-Alkoholen und/oder ethylenisch ungesättigten aromatischen Monomeren, bevorzugt Styrol, als Comonomere a3).

7. Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 6, erhältlich durch Lösungspolymerisation in einem Lösungsmittel, in dem sämtliche eingesetzten Monomeren löslich sind.
8. Lederfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 7, erhältlich durch Lösungspolymerisation in Butylglykol und/oder Butyldiglykol als Lösungsmittel.
9. Lederfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß 20 - 80 Mol-% der im Polymerisat vorhandenen Carboxylgruppen mit Aminen der Formel R_1-NH-R_2 umgesetzt werden.
10. Lederfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 9, gekennzeichnet durch die Form einer wäßrigen Lösung oder Emulsion mit einem pH-Wert im Bereich von 5 - 9 und einem Polymerisatgehalt, berechnet als Festsubstanz, von 20 - 80 Gew.-%.
11. Verfahren zur Herstellung der Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomeren a1), a2) und a3) radikalisch, bevorzugt in Lösung polymerisiert, danach das erhaltene Polymerisat entweder sofort oder nach vorheriger Abtrennung des Lösungsmittels mit den Aminen der Formel R_1-NH-R_2 , worin R_1 und R_2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, umsetzt, wobei wenigstens ein Teil der im Polymerisat vorhandenen Säuregruppen in die entsprechenden Amidgruppen umgewandelt werden, worauf mit verdünnter Base gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, die verbleibenden Carboxylgruppen teilweise oder vollständig neutralisiert werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Neutralisierung und Emulgierung restliches Fettamin mit (Meth-)acrylsäure umgesetzt und anschließend gegebenenfalls acyliert wird.

13. Verfahren nach Ansprüchen 11 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeranaloge Umsetzung der Polymerisate mit den Fettaminen der allgemeinen Formel R_1-NH-R_2 bei Temperaturen von 60 - 200 °C gegebenenfalls unter vermindertem Druck/oder und unter azeotroper Entfernung des entstehenden Reaktionswassers vorgenommen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß abschließend mit verdünnter Base, bevorzugt Alkali- und Erdalkalihydroxyd, Ammoniak, Aminen und/oder Aminoalkoholen unter Dispergierung bzw. Lösung des Produkts auf einen pH-Wert von 5 bis 9 eingestellt wird.
15. Verwendung der Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 10 zur Herstellung von Oberledern mit einem geringem Gehalt an verdampfenden flüchtigen Bestandteilen, insbesondere Autopolsterledern.
16. Verwendung nach Anspruch 15 in Kombination mit anderen bekannten Fettungsmitteln.
17. Verwendung der Lederbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 14 in einer Einsatzmenge von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders in der Fettungsstufe der Lederherstellung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/97/04863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C14C9/00 C14C9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 418 661 A (BASF) 27 March 1991 see column 3, line 7-21 see column 10, line 46 - column 11, line 3 see column 11, line 21-31 see claims 1-4	1,2,4, 6-11,15
A	DE 41 29 244 A (BASF) 4 March 1993 see claims 1,2	1,2,4,6, 8
A	EP 0 412 389 A (HENKEL) 13 February 1991 see claims 1-3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1998

Date of mailing of the international search report

03/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04863

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 418661 A	27-03-91	DE 3931039 A	28-03-91
		AT 116377 T	15-01-95
		AU 628646 B	17-09-92
		AU 6252790 A	21-03-91
		CA 2024759 A	17-03-91
		DE 59008123 D	09-02-95
		ES 2066068 T	01-03-95
		JP 3207800 A	11-09-91
		PT 95319 B	30-06-97
		US 5124181 A	23-06-92
DE 4129244 A	04-03-93	AT 119208 T	15-03-95
		DE 59201561 D	06-04-95
		WO 9305188 A	18-03-93
		EP 0602071 A	22-06-94
		ES 2070009 T	16-05-95
		JP 6510083 T	10-11-94
		MX 9205019 A	01-04-93
		US 5501707 A	26-03-96
EP 412389 A	13-02-91	DE 3926167 A	14-02-91
		AT 114727 T	15-12-94
		AU 628205 B	10-09-92
		AU 6022790 A	14-02-91
		CA 2021758 A	09-02-91
		DE 59007823 D	12-01-95
		ES 2064554 T	01-02-95
		JP 3076800 A	02-04-91
		PT 94915 B	28-05-97
		US 5279613 A	18-01-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/97/04863

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C14C9/00 C14C9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 418 661 A (BASF) 27.März 1991 siehe Spalte 3, Zeile 7-21 siehe Spalte 10, Zeile 46 - Spalte 11, Zeile 3 siehe Spalte 11, Zeile 21-31 siehe Ansprüche 1-4	1,2,4, 6-11,15
A	DE 41 29 244 A (BASF) 4.März 1993 siehe Ansprüche 1,2	1,2,4,6, 8
A	EP 0 412 389 A (HENKEL) 13.Februar 1991 siehe Ansprüche 1-3	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Beyss, E

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatic 5 Aktenzeichen

PCT/EP 97/04863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 418661 A	27-03-91	DE 3931039 A	28-03-91
		AT 116377 T	15-01-95
		AU 628646 B	17-09-92
		AU 6252790 A	21-03-91
		CA 2024759 A	17-03-91
		DE 59008123 D	09-02-95
		ES 2066068 T	01-03-95
		JP 3207800 A	11-09-91
		PT 95319 B	30-06-97
		US 5124181 A	23-06-92
DE 4129244 A	04-03-93	AT 119208 T	15-03-95
		DE 59201561 D	06-04-95
		WO 9305188 A	18-03-93
		EP 0602071 A	22-06-94
		ES 2070009 T	16-05-95
		JP 6510083 T	10-11-94
		MX 9205019 A	01-04-93
		US 5501707 A	26-03-96
EP 412389 A	13-02-91	DE 3926167 A	14-02-91
		AT 114727 T	15-12-94
		AU 628205 B	10-09-92
		AU 6022790 A	14-02-91
		CA 2021758 A	09-02-91
		DE 59007823 D	12-01-95
		ES 2064554 T	01-02-95
		JP 3076800 A	02-04-91
		PT 94915 B	28-05-97
		US 5279613 A	18-01-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)